

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-002934

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.Cl.

H01B 13/00
C30B 29/22
// H01B 12/06

(21)Application number : 03-177232

(71)Applicant : FUJIKURA LTD
TOKYO ELECTRIC POWER CO
INC:THE

(22)Date of filing : 21.06.1991

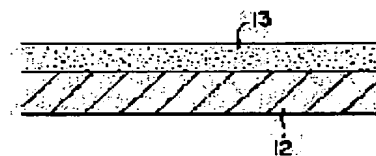
(72)Inventor : KUME ATSUSHI
TOMOMATSU KAZUHIKO
SADAKATA NOBUYUKI
ISHII HIDEO
HARA CHIKUSHI
YAMAMOTO TAKAHIKO

(54) MANUFACTURE OF BI OXIDE SUPERCONDUCTOR FABRICATED BY FUSION METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the workmanship of the crystal orientation, heighten the critical temperature, and increase the critical current density by forming a crude material powder layer on a metal base, melting this powder layer once, and then leaving it to unidirectional solidification.

CONSTITUTION: A crude material powder layer 13 containing elements which constitute a Bi series oxide superconductor, is formed on the over-surface of a metal base 12 and is heated in a furnace to be turned into a fusion/solidification layer, part of which is irradiated with a laser beam so as to generate a locally molten band. This local molten band is moved in the longitudinal direction of the base and left to unidirectional solidification bit by bit so as to produce an oxide superconductive layer. Thereby re-melting and solidifying of the mentioned fusion/solidification layer progress in a micro-region which solidifies unidirectionally, and an oxide superconductive layer of uniform thickness is produced. This facilitates accomplishing well aligned orientation of crystal grains at the time of unidirectional fusion and solidification, which leads to enhancing the workmanship of the crystal orientation of the oxide superconductive layer, and further the critical temp. can be heightened and the critical current density be increased.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3121863

[Date of registration] 20.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-2934

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 6 5 D	8936-5G		
C 3 0 B 29/22	5 0 1 C	7821-4G		
// H 0 1 B 12/06	Z A A	8936-5G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-177232

(22)出願日 平成3年(1991)6月21日

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(71)出願人 000003687

東京電力株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目1番3号

(72)発明者 久米 篤

東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電
線株式会社内

(72)発明者 友松 和彦

東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電
線株式会社内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

最終頁に続く

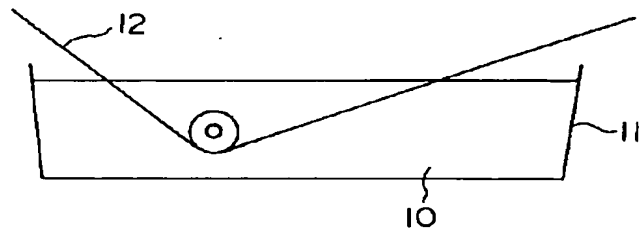
(54)【発明の名称】 溶融法によるB i 系酸化物超電導導体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は結晶配向性に優れ、臨界温度と臨界電流密度が高い酸化物超電導導体を製造する方法の提供を目的とする。

【構成】 本発明は金属基材上にB i 系酸化物超電導体の原料粉末層を形成し、これを加熱炉において溶融させて溶融凝固層を形成した後に、再度レーザービームによる部分溶融加熱による一方向凝固を行なって酸化物超電導層を形成するものである。

【効果】 本発明によれば、金属基材の構成元素が酸化物超電導層側に拡散することが抑制され、厚さの均一な結晶配向性に優れた酸化物超電導層が得られる。よって臨界温度と臨界電流密度の高い、超電導特性の優れた酸化物超電導導体が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Bi系の酸化物超電導体を構成する元素を含有する原料粉末層を金属基材の上面に形成し、次にこの原料粉末層を加熱炉で870～1000℃に加熱して原料粉末層を熔融凝固層にするとともに、この後に熔融凝固層の一部にレーザービームを照射して照射部分に部分熔融帯を形成し、次にこの部分熔融帯を基材の長手方向に移動させて熔融凝固層の全体を順次一方向凝固させて酸化物超電導層を形成することを特徴とする溶融法によるBi系酸化物超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は溶融法を用いたBi系酸化物超電導体の製造方法に関するもので、熔融凝固後の超電導相の配向性向上と生成割合の向上、並びに、超電導層の厚さの均一性を向上させ得る方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、テープ状の基材の上面にBi系の酸化物超電導層を備えてなる超電導体の製造方法の一例として、図6を基に以下に説明する方法が知られている。この方法では、まず、Niなどの金属テープ1を用意し、この金属テープ1の上面にBi系の酸化物超電導体を構成する元素の原料粉末層2を形成する。次に前記金属テープ1の上方からレーザービームを照射して混合粉末層2の一部微小領域のみを加熱熔融させて熔融帯3を形成する。そしてこの状態で基材1を一定速度で長手方向に移動させ、微小な熔融帯3を徐々に移動させることで基材1の長手方向の全体の混合粉末層2を熱処理することができ、これにより酸化物超電導層4を備えた酸化物超電導体5を製造していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記の方法で酸化物超電導体5を製造する場合、基材1が移動している中で、微小な熔融帯3においては、混合粉末層2の供給とこの層の熔融と熔融した部分の凝固の3つの現象が同時に進行していることになる。このような微小領域において3つの現象が進行している状態では、レーザービームのパワーに若干のゆらぎが発生しても3つの現象のバランスが崩れるおそれが高い。そうすると、一定の基材移動速度を維持していても、熔融部分の量に変化し、そのために凝固する部分の厚さが不均一になり、結晶配向性も悪くなる問題がある。また、前記の場合、目的とする組成の酸化物超電導体以外に、例えば、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ 等で代表される非超電導相の析出が起り、超電導特性の劣化を引き起こす問題があった。

【0004】 本発明は前記背景に鑑みてなされたもので、目的の組成であって、厚さが均一な臨界温度が高いBi系酸化物超電導体を溶融法を応用して基材上に形成することができる方法の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 請求項1に記載した発明は前記課題を解決するために、Bi系の酸化物超電導体を構成する元素を含有する原料粉末層を金属基材の上面に形成し、次にこの原料粉末層を加熱炉で870～1000℃に加熱して原料粉末層を熔融凝固層にするとともに、この後に熔融凝固層の一部にレーザービームを照射して照射部分に部分熔融帯を形成し、次にこの部分熔融帯を基材の長手方向に移動させて熔融凝固層の全体を順次一方向凝固させて酸化物超電導層を形成するものである。

【0006】

【作用】 金属基材上面の原料粉末層を加熱炉で熔融凝固させるので、この段階で原料粉末層は緻密な均一な厚さの熔融凝固層になる。この熔融凝固層をレーザービームで一方向凝固させるならば、一方向凝固する微小領域においては、熔融凝固層の再熔融と凝固が進行することになり、従来のように原料粉末層の供給とその層の熔融と凝固の3つの現象が進行する場合に比較して起こる現象数が少なくなる。よって、仮にレーザービームのパワーに若干のゆらぎが生じても厚さの均一な酸化物超電導層が生成する。厚さの均一な酸化物超電導層が生成するので、一方向熔融凝固時の結晶粒の方向が揃い易くなり、酸化物超電導層の結晶配向性の向上につながり、臨界温度と臨界電流密度の高いものが生成する。

【0007】 以下に本発明を更に詳細に説明する。本発明を実施してBi-Sr-Ca-Cu-O系の酸化物超電導体を製造するには、まず、出発材料を用意する。この出発材料としては、Bi化合物とSr化合物とCa化合物とCu化合物を用いる。前記化合物として、各元素の酸化物、塩化物、炭酸塩、硫化物、フッ化物などのいずれを用いても良い。この例で具体的に用いるのは、 Bi_2O_3 粉末と SrCO_3 粉末と CaCO_3 粉末と CuO 粉末である。なお、用いる化合物は粒状、粉末状を問わないが、できる限り粒径の小さなものが好ましい。なおまた、Pbを含むBi系超電導体を製造する場合は前記の化合物に加えてPb化合物を混合すれば良い。

【0008】 前記各粉末を用意したならばBi: Sr: Ca: Cu=2: 2: 1: 2の割合になるように秤量して自動乳鉢などで所要時間かけて均一に混合し、混合粉末を作製する。ここで前記各元素の割合が2: 2: 2: 3のものはその割合で混合し、前記各元素に加えてPbを添加するものにあつては、前記Biの一部（例えばBiの数割）をPbで置換すれば良い。次にこの混合粉末を大気中において800～850℃で24～100時間程度加熱して仮焼することにより不要成分を除去する。仮焼後、この仮焼物を粉碎して仮焼物を粉末化する。

【0009】 次に、前記の粉末を図1に示すような有機溶媒10を満たした容器11の内部に投入して分散媒を形成する。次にこの分散媒にテープ状の金属基材12を浸漬して引き上げ、金属基材12上に図2に示す厚さ1

0~100 μ m程度の原料粉末層13を形成する。前記金属基材12は、撓曲性に富むもので、後述する熱処理に耐えるものであればいずれの金属からなるものでも差し支えないが、酸化物超電導体との間に熱膨張係数の差異が大きいと問題を生じるおそれがあることと、生成する酸化物超電導体の結晶構造に類似した構造を有するものが好ましいことなどを考慮すると、金属テープの上面にパフア層を形成したものが好ましい。具体的にはAu、Ag、NiO、MgO、SrTiO₃などのパフア層を表面に形成したNiテープあるいはハステロイテープなどが好ましい。

【0010】次に、原料粉末層13を固定した金属基材12を赤外線イメージ炉などの加熱炉中において870~1000℃の温度で1分~1時間程度加熱溶融する。この温度で溶融すると、原料粉末層13の全体または一部分が溶融するために、原料粉末層13は凝固後に図3に示す均一な厚さの溶融凝固層14となり、この溶融凝固層14は金属基材12に密着する。この溶融凝固層14は原料粉末層13が溶融凝固したものであるために、原料粉末層13の内部に存在していた空孔などが閉塞され、原料粉末層13に含まれている不要成分が排出された後のものであるために、密度と純度が高くなっており、原料粉末層13よりも若干薄く、その厚さも均一化されている。

【0011】次いで前記溶融凝固層14に図4に示すように上方からレーザービームを照射するとともに、レーザービームの照射部分に対応する金属基材12の裏面側からもレーザービームを照射することで溶融凝固層14の一部分に図4に示す微小な部分溶融帯15を形成する。この部分溶融帯15はレーザービームの焦点に対応する部分に形成されるので、幅2mm程度の狭い領域である。金属基材12の裏面側からもレーザービームを照射するのは、溶融凝固層14の上方側からのみレーザービームを照射すると、溶融凝固層14の表面側の部分はレーザービームによる加熱温度に容易に加熱されるが、溶融凝固層14の底部側の部分が加熱されにくくなるので金属基材12の裏面側からもレーザービームで加熱し、金属基材12も加熱するならば、部分溶融帯15の温度を表面側と底部側とで均一化することができる。

【0012】部分溶融帯15が形成されたならば、金属基材12を図4の矢印B方向に一定速度で移動させる。この処理によって部分溶融帯15は溶融凝固層14に沿って徐々に移動し、部分溶融帯15が移動した後の部分は凝固して酸化物超電導基層16が生成する。このように生成された酸化物超電導基層16は加熱炉で一度溶融凝固された溶融凝固層14を再度一方向凝固させて生成されるので、原料粉末層13を直接溶融凝固させる場合とは異なり、厚さの変動は生じない。前記一方向凝固処理の後に800~870℃で数時間~数百時間熱処理することにより酸化物超電導基層16の全体を酸化物超電

導層17にすることができ、図5に示す酸化物超電導体18を得ることができる。

【0013】これは、前記一方向凝固する微小領域においては、溶融凝固層14の再溶融と凝固が進行することになり、従来のように原料粉末層の供給とその層の溶融と凝固の3つの現象が進行する場合に比較して起こる現象数が少なくなり、仮にレーザービームのパワーに若干のゆらぎが生じて厚さの均一な超電導基層が生成するためである。このように厚さの均一な超電導基層16が生成するので、溶融凝固時の結晶粒の方向が揃い易くなり、酸化物超電導層17の結晶配向性の向上につながり、臨界温度と臨界電流密度の高いものが生成する。

【0014】以上説明したように得られた酸化物超電導層17は厚さが均一で密度の高いものであり、内部には原料粉末層13に存在していた空孔はほとんどなくなっている。また、一方向凝固させる場合に元々密度の高い溶融凝固層14が再溶融されるので、結晶の配向が円滑になされる。よって結晶配向性に優れ、高密度であって、臨界温度と臨界電流密度の高い酸化物超電導層17を備えた酸化物超電導体18を得ることができる。

【0015】以上の方法で製造されたBi系の酸化物超電導体18は、臨界温度が液体窒素温度(77K)よりも高いので液体窒素で冷却して使用する際に、温度マージンがとれるとともに、単に粉末を焼結して製造した酸化物超電導体に比較してより緻密な結晶組織であるので、高い臨界電流密度を発揮する。

【0016】

【実施例】Bi₂O₃粉末とSrCO₃粉末とCaCO₃粉末とCuO粉末をBi:Sr:Ca:Cu=2:2:1:2のモル比になるように配合し、自動乳鉢で1時間混合する。この混合粉末を大気中において800~850℃で24~100時間仮焼し、仮焼物を粉碎する。次に幅2mm、厚さ0.5mmのNiテープを用意するとともに、エタノールを満たした容器を用意する。

【0017】次いで前記粉碎物を容器内のエタノールに、エタノール1リットルに対して粉碎物400gの割合で混合して分散媒を作成し、この分散媒にNiテープを浸漬して引き上げ、Niテープ上に厚さ100 μ mの混合粉末層を形成した。次に前記混合粉末層を形成したNiテープを電気炉中で900℃に加熱して混合粉末層を溶融させた後に凝固させて厚さ50 μ mの溶融凝固層を形成した。この状態では加熱炉において全体を均一に加熱溶融させているので、原料粉末層は均一な厚さで凹凸のない溶融凝固層となった。

【0018】次に溶融凝固層の表面側と金属基材の裏面側からそれぞれCO₂ガスレーザを照射して溶融凝固層の一部に幅2mmの溶融帯を形成した。これと同時にNiテープを5mm/時の速度で移動させ、溶融帯も移動させて溶融凝固層の全体を一方向凝固させた。凝固後、800~870℃で100時間熱処理することで酸化物

超電導導体を得ることができた。

【0019】得られた酸化物超電導導体を液体窒素で冷却して臨界温度 (T_c) と臨界電流密度 (J_c) を測定したところ、 $T_c = 82\text{ K}$ 、 $J_c = 1000\text{ A/cm}^2$ を示した。

【0020】

【比較例】前記の実施例に用いた金属基材と同等の基材上に前記と同等の原料粉末層を形成し、これを加熱炉で一度熔融凝固させる処理を省略し、その後の処理は前記実施例と同等の処理を行なって酸化物超電導導体を得た。得られた酸化物超電導導体の臨界温度と臨界電流密度を測定したところ、 $T_c = 78\text{ K}$ 、 $J_c = 50\text{ A/cm}^2$ を示した。なお、このように得られた酸化物超電導層にあっては、部分的に微細な凹凸が形成されていることが確認できた。

【0021】以上説明した結果から、本発明方法を実施することで、厚さが均一であって臨界温度と臨界電流密度の高い優れた特性を有するBi系酸化物超電導導体を製造できることが判明した。

【0022】ところで、前記レーザービームによる一方向凝固を行なう場合、基材12の移動速度を20mm/時以上にすると、移動速度が早過ぎて十分な超電導特性のものが得られない。ちなみに、移動速度を20mm/分に設定して製造した酸化物超電導導体においては、 $T_c = 72\text{ K}$ を示した。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、金属基材上に形成した原料粉末層を一度熔融させた後に一方向凝固させるので、原料粉末を直接一方向凝固させる場合に比較し、厚さのばらつきが少なく、緻密であって、結晶配向性の優れたBi系の酸化物超電導層を有する酸化物超電導導体を得ることができる。従って本発明方法で得られた酸化物超電導導体は、臨界温度が高く、臨界電流密度も高い優れた超電導特性を発揮するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は金属基材上に原料粉末層を形成している状態を示す説明図である。

【図2】図2は金属基材上に原料粉末層を形成した状態を示す断面図である。

【図3】図3は原料粉末層を熔融凝固させた状態を示す断面図である。

【図4】図4は熔融凝固層を一方向凝固させている状態を示す断面図である。

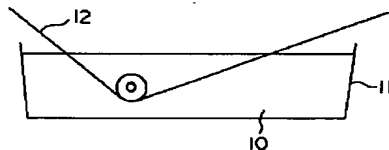
【図5】図5は酸化物超電導導体の断面図である。

【図6】図6は従来法における一方向凝固法を説明するための断面図である。

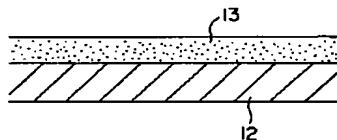
【符号の説明】

12・・・金属基材、13・・・原料粉末層、14・・・熔融凝固層、
15・・・熔融帯、16・・・酸化物超電導基層、17・・・酸化物超電導層
18・・・酸化物超電導導体。

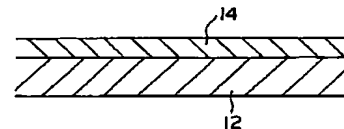
【図1】



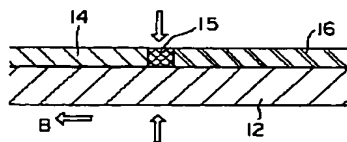
【図2】



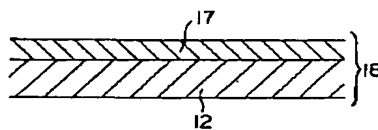
【図3】



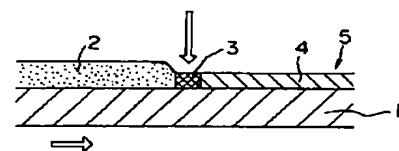
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 定方 伸行
東京都江東区木場一丁目5番1号 藤倉電
線株式会社内

(72)発明者 石井 英雄
東京都調布市西つつじヶ丘2丁目4番1号
東京電力株式会社技術研究所内

(72)発明者 原 築志

東京都調布市西つつじヶ丘 2 丁目 4 番 1 号
東京電力株式会社技術研究所内

(72)発明者 山本 隆彦

東京都調布市西つつじヶ丘 2 丁目 4 番 1 号
東京電力株式会社技術研究所内